

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>:  
C 01 B 1/26  
C 01 B 2/00

⑥日本分類  
14 C 3  
14 C 4

⑦日本国特許庁

⑧特許出願公告

昭51-1675

特許公報 ⑨公告 昭和51年(1976)1月19日

⑩内整理番号

発明の数 1

(全3頁)

1

⑩水素を含有するガスから少量の一酸化炭素を除去する方法

審判 昭41-1422

⑪特願 昭38-1399

⑫出願 昭38(1963)1月17日

優先権主張 ⑩1962年1月17日⑨西ドイツ  
⑩F 3 5 7 9 0

⑬発明者 ワルター・クレーニツヒ

ドイツ連邦共和国レーフエルク  
ゼン・フリードリッヒ・バイエル  
ーストラーセ4

同 ハンスヨアヒム・ミューラー  
ドイツ連邦共和国レーフエルク  
ゼン・シェーネバーガストラーセ2

⑭出願人 バイエル・アクチエンゼルシヤ  
フト

ドイツ連邦共和国レーフエルク  
ゼン・バイエルヴエルク

⑮代理人 弁理士 小田島平吉

発明の詳細な説明

本発明は水素を含有するガスからメタン化法により少量の一酸化炭素を除去する方法に関する。

有機及び無機の化合物の多数の接触的水素添加において、水素添加ガス中に含有される少量の一酸化炭素が水素添加触媒の活性をそこなうことが知られており、そのためそのような場合には水素ガスからできるだけよく一酸化炭素を除去するのが普通になつた。入手できる水素はしばしば一酸化炭素を0.1-2%含有し、一般にこれを5ppm以下、できれば2ppm以下に減少させることが必要であるか、又は望ましい。

一酸化炭素のこの除去は一般にいわゆるメタン化法、即ち水素添加によって一酸化炭素をメタンに還元することにより行う。通常この接触的水素

添加による還元のためのニッケル触媒を使用する。

非常に屢々使用される触媒の型は適當な担体にニッケル塩を含浸させ、ついで空気の流れの中で加熱することによりその塩を酸化物に転化し、ついでニッケルの大部分が金属状態に転化されるよう300-450℃の温度において水素でこれらの酸化物を還元することにより得られる。多くの場合、上記温度において塩を直接水素で還元することも可能である。還元後、ついでこのニッケル触媒を一般に250-350℃の温度で行われるメタン化法に使用することができる。

この方法においては、触媒の還元のため高温を使用しなければならず、このため煙道ガス又は電気加熱手段の何れかを使用する必要がある。大量の燃焼性物質を使用する工場においては、これらの装置は何れも望ましくない。そしてそれらはそれ自体の装置及び測定及び制御装置用に相当の出費を包含する。メタン化工場外で触媒の還元を行い、ある処理によつて発火性の還元された触媒を20輸送可能にするための多くの試みがなされた。通常上述の如く、上記触媒によるメタン化法においては250℃以上の温度を使用する。しかし、これらの触媒は200℃、即ち触媒の還元のため使用される更に高温度のため必要とされる手段よりも簡単な手段で得ることのできる温度において使用することもできる。しかし、これらの方法の試験操作の示すところでは約200-225℃の温度範囲において、これらの触媒は信頼できる温度の下限にある。この方法を工業的規模において必要な、又は少くとも望ましい仕込み量で行う場合、水素はしばしば望ましくない位い高い量の一酸化炭素を含有し、これは次の水素添加工程を考慮すると許すことはできない。上記の温度の下限においては、これらの触媒はメタン化されたガス中の

35一酸化炭素の限界を5ppm以下に維持するのに信頼することはできない。

例えればいわゆる合成ガスの場合に起るような、

2

10触媒を250-350℃の温度で行われるメタン化法に使用することができる。

この方法においては、触媒の還元のため高温を使用しなければならず、このため煙道ガス又は電気加熱手段の何れかを使用する必要がある。大量の燃焼性物質を使用する工場においては、これらの装置は何れも望ましくない。そしてそれらはそれ自体の装置及び測定及び制御装置用に相当の出費を包含する。メタン化工場外で触媒の還元を行い、ある処理によつて発火性の還元された触媒を20輸送可能にするための多くの試みがなされた。通常上述の如く、上記触媒によるメタン化法においては250℃以上の温度を使用する。しかし、これらの触媒は200℃、即ち触媒の還元のため使用される更に高温度のため必要とされる手段よりも簡単な手段で得ることのできる温度において使用することもできる。しかし、これらの方法の試験操作の示すところでは約200-225℃の温度範囲において、これらの触媒は信頼できる温度の下限にある。この方法を工業的規模において必要な、又は少くとも望ましい仕込み量で行う場合、水素はしばしば望ましくない位い高い量の一酸化炭素を含有し、これは次の水素添加工程を考慮すると許すことはできない。上記の温度の下限においては、これらの触媒はメタン化されたガス中の35一酸化炭素の限界を5ppm以下に維持するのに信頼することはできない。

例えればいわゆる合成ガスの場合に起るような、

大量の一酸化炭素を水素添加によつてメタンに転化させるために、ラニーニツケル型のニツケル触媒が提案された。この目的には純粹なラニーニツケルを使う必要はない。即ちニツケルと他の金属、例えばアルミニウムとの合金をもつてきて、これら他の金属の部分だけを溶出すれば十分である。これらの大量の一酸化炭素は300-400°Cの温度で還元される。そして流動床で操作することが提案された。というのはこの装置を使用すると大量の反応熱を成功裡に除去できるからである。しかし、このラニーニツケル型触媒による大量の一酸化炭素の還元に関する文献には、これらの触媒が水素ガスから少量の一酸化炭素を除去して ppm 領域以下にするのに適することを示しておらず、また上記温度より相当低い温度でこれらの触媒が働き得ることも示していない (R. H. Lirksen 及び R. Linden : Ind. Eng. Chem. 52, 584-589 頁 (1960) 及び M. D. Schlesinger 等 : Ind. Eng. Chem. 48, 68-70 頁 (1956) 参照)。

今やラニーニツケル型触媒は180-230°Cの温度 (この温度は水蒸気加熱で維持される)において水素ガスから少量の一酸化炭素を除去して ppm 領域以下にするのに極めて適することが見出された。この温度を維持するのに要する水蒸気圧力は本発明者等がここで関係する型の工業的な工場においてはすでに普通に入手できる。一般にガスを熱交換器中で水蒸気で加熱して所要温度、即ち約 200-220°C とし、水蒸気ジャケットによつて実際の反応室の熱損失を防げば十分である。この装置は極めて簡単で、測定及び制御の如何なる手段をも殆んど完全になしですませることができることが理解されよう。

今まで使用されている電気的に加熱されるメタン化装置においては、その装置の設計生産割合よりも低い生産割合で操作することは非常に困難であることが判明した。その場合、熱損失が余りに大で、温度が低下する。しかし、上記のように水蒸気加熱を使用すると、ゼロから許容可能な最大限度までのすべての生産割合において温度は一定のままである。

低い操作温度を使用するにも拘らず、非常に良好なメタン化が達成される。5-50気圧の圧力を使うのが普通であるが、粗製ガスがより高圧で

入手できるならば、より高圧も使用できる。例えばもし、この方法を30気圧において操作するならば、触媒1l当たりN.T.Pにおいて5-15m<sup>3</sup>の水素ガスを毎時容易に処理することができ、良好な結果を得る。10気圧においても依然として触媒1l当たり毎時5-10m<sup>3</sup>(N.T.P)の割合に達することができる。

上述の如く、粗製水素ガスは一般に約0.1-2容量%、しばしば0.3-0.8容量%の一酸化炭素を含有する。上記の方法によつて、メタン化された一酸化炭素の含量は5ppm以下、一般に2ppm以下となり、この値は非常に一定している。これは恐らく上記の簡単な方法によつて温度が非常に一定に保たれるからである。

触媒は反応室内に固定して配置する。それらは球状又はロール状又は丸薬状で使用できるが、2-10mm、一般に3-6mmの不規則形状の破碎片を使用できる。処理すべきガスは触媒を含有する垂直管を下つて導くのが有利である。

20 ラニーニツケル自体を例えれば丸薬状の触媒として使用できる。しかし、純粹な金属ニツケルを使用せず、一般にラニーニツケルの製造原料である合金、例えばニツケルーアルミニウム合金又はニツケルーマグネシウム合金から出発する方がより便利である。2.0-8.0重量%のニツケルを含有するニツケルーアルミニウム合金が最も普通に使用される。これらの合金の破碎片をアルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウム1%水溶液で処理してその合金中に含有されるアルミニウムの約3-3.0%、好適には7-15%を溶出する。ついで、その合金を水洗し、ついで反応器に入れる。これらの合金はほんの僅かに発火性である。従つてもしその物質を湿つた状態で使用するならば、その触媒を反応器へ仕込む場合特別の注意は必要でない。

35 ニツケルに対する合金化成分としてアルミニウムの代りに亜鉛、マグネシウム又は他の金属を使用することができる。触媒は使用する前に何等の予備的処理をも必要としない。触媒を含有する反応器を所要の水素圧の下におき、水蒸気加熱器を操作することにより所要の温度に加熱し、所要の割合で反応器中をガスを通過させる。反応器の後で、ガスを室温に冷却し一酸化炭素の還元により生成する水を分離する。もし必要ならば、水を更に完全に除去するためガスを更に低い温度に冷却する

ことができる。

反応に入る水素ガスは実質的に硫化水素及び容易に分解する有機イオウ化合物のないものであるべきである。それは著量の塩基(アンモニア又はアミン)を含有すべきでない。触媒は非常に長い寿命を有する。何ヶ月も使用した後でさえ、活性の損失はない。触媒活性が何かの妨害により減少したならば、触媒をアルカリ液で処理することによりそれらを容易に再生することができ、更にアルミニウムを溶出することにより新たな活性ニッケル中心が生成される。

#### 実施例 1

70部のアルミニウムと30部のニッケルと共に融解させて合金を製造し、この合金を破碎して冷時3~6mmの片とした。これらの破碎片を1%水酸化ナトリウム水溶液で処理し、これによつて合金中に含有されるアルミニウムの10%が溶液中へ移行した。ついで、処理された片を水洗し、放置して滴らせ、ついでまだ湿つている間に反応器中へ入れた。反応器は内径51mmの鋼管から成り、触媒層の高さは550mmであつた。触媒の容積は1lであつた。この触媒管には水蒸気ジャケットが設けられていた。処理すべき水素ガスはやはり水蒸気で加熱される予熱器で加熱した。水蒸気の圧力は17気圧で、反応室の温度は200℃に上昇した。0.3容量%の一酸化炭素を含有する水素ガスを反応器中を通過させた。更に、水素ガスはメタン20%、窒素3%を含有していた。操作圧力は30気圧であつた。30気圧の操作圧力において毎時この水素ガス1.0m<sup>3</sup>(N.T.P.)を通過させた。反応器を出る水素ガスを冷却して室温にし、反応において生成する水を密閉分離器中で分離した。メタン化された水素ガスは一酸化炭素1ppmを含有していた。

#### 実施例 2

実施例1に記載の反応器中へ、詰めた形のラニーニッケルから成る触媒1lを導入した。メタン化を行う温度は200℃で、圧力は30気圧であ

つた。メタン化のため、0.40容量%の一酸化炭素を含有する水素部分を使つた。毎時この水素ガス20m<sup>3</sup>(N.T.P.)を反応器を通過させた。反応器を去つた後得られるメタン化した水素ガスは1ppmの一酸化炭素を含有していた。

次に本発明の実施態様を列挙する。

- (1) 高温度において、固定的に配置したニッケル触媒上でメタン化することにより水素含有ガスから少量の一酸化炭素を除去する方法において、水蒸気加熱により維持される180~230℃の温度において、ラニーニッケル型の触媒を使用することを特徴とする上記一酸化炭素の除去方法。
- (2) ニッケルーアルミニウム合金から公知の方法で存在するアルミニウムの5~30%を希薄アルカリ液で溶出したニッケルーアルミニウム合金を触媒として使用する(1)に記載の方法。
- (3) 5~50気圧内の圧力を使用する(1)及び(2)に記載の方法。
- (4) 触媒1l当たりN.T.P.における水素5~1.5m<sup>3</sup>の毎時の仕込割合で反応を行う(1)~(3)に記載の方法。
- (5) 反応温度を維持するため水蒸気ジャケットで包囲されている反応器中へ処理すべきガスを反応温度で導入する(1)~(4)に記載の方法。

⑤特許請求の範囲

- 1 高温度において、固定的に配置したニッケル触媒上でメタン化することにより水素含有ガスから少量の一酸化炭素を除去する方法において、水蒸気加熱により維持される180~230℃の温度において、ラニーニッケル型の触媒を使用することを特徴とする上記一酸化炭素の除去方法。

#### 35 ⑥引用文献

Industrial and Engineering Chemistry  
1960年 第52巻 P584~599、及び  
1956年 第48巻 P68~70